

修飾油脂結構，以利供為生質潤滑油 Modified Oils & Fats as Biolubricants

INFORM (International News on Fats, Oils & Related Materials), June 2005

目前在社會上，重視生態的形勢，逐漸獲得大眾的共識，而務必記住目前的環境，業經被各種污染物所污染，因此，甚為歡迎提供任何可減污措施，以利改善。從環境立場而言，經予比較其他許多化學產品，而認為潤滑油並非擁有特殊的問題。在一般作業使用中或使用後，雖然許多比率的潤滑油經予污染環境，但可經在技術上研討要求改善(蓋因它係屬 Total Loss Lubricant 所致)，以免遭遇災難，諸如潤滑油洩漏、逸散、溢出以及其他關連問題。潤滑油這種作業機能性液體產品，可說無所不在，與環境息息相關，而產生各種影響，蓋因廣泛被使用在各種場合，以致時常經予少量，較少在廣範圍場合，抑或殆不經予大量污染環境。

由於環境因素與石油資源將枯竭，而使得可再生(Renewable)的農業資源，卻成為可永續供應補充的石油替代產品。不幸地，經濟因素扮演其主要角色，雖然連三甘油酯(Tri Acyl Glycerol, TAG)亦擁有甚佳潤滑性，但卻阻礙植物油脂在潤滑油產業利用上的技術發展。

利用植物油脂做為潤滑油用途方面，其主要關鍵問題在於不適宜的氧化穩定性(Oxidative Stability)以及其在低溫下不良作業性，而這些均須予以解決改善才行。植物油脂的氧化穩定性缺佳，主要係由於其分子結構中的不飽和鍵結甚易受氧化反應所致。其雙鍵(Double bond)受到自由基氧化(Free radical oxidation)及離子反應(Ionic reaction)而來，包括奪取氫原子，加成反應(Addition reaction)，重排(Rearrangement)，不平衡比例的反應及異構化(Isomerization)，以致氧化穩定性不佳。(依據 National Center for Agricultural Utilization Research, NCAUR, 的報告)。

在低溫下不良作業性，包括混濁(Cloudiness)、沈澱(Precipitation)、流動性不佳，以及在較高溫下容易凝固(Solidification)。通常植物油脂經予添加聚烯(Poly- α -olefin)，雙異癸基己二酸酯及其油酸酯(Di-isodecyl-adipate and-oleate) 以利改善其低溫不良作業性。掌握該問題點的可行途徑，係

經由化學反應予以修飾(Modified)其化學分子結構為要。據 NCAUR，三甘油脂(TAG)擁有更互異化學結構而導致其凝固溫度(Solidification temperature)較低。植物油脂經予化學修飾以獲取更複雜結構，必可改進其低溫不良作業性。尤其對於植物油(如黃豆油、菜籽油、Canola 油)以及其脂肪酸的化學結構修飾，可獲取所欲傾倒特性(Pouring properties)。

經予修飾黃豆油，以利供為潤滑油：

精製黃豆油含有多元不飽和脂肪酸，如亞油酸(Linoleic acid, 55%)及亞麻油酸(Linolenic acid, 8%)，使得黃豆油容易受氧化而經加熱裂解變質。因此，黃豆油若未經化學修飾其分子結構，則不適於供為潤滑油的優異中間產品。其所含環氧基(Epoxy group)可直接產生其功效，係經由過氧化苯甲酸(Peroxy benzoic acid)作用予以環氧化後，再經酸酐(Acid anhydride)予以酸催化開環反應(Acid catalyzed ring-opening reaction)所製取者。

環氧黃豆油(Epoxy soybean oil)及基因改造的高油酸黃豆油 High Oleic Soybean Oil (HOSBO)，比未經修飾的傳統黃豆油，其在高溫應用的潤滑特性尤佳，如下表所示。

黃豆油及環氧黃豆油的特性：

特 性	黃豆油	高油酸黃豆油	環氧黃豆油
外觀	淡黃色	蒼白黃色	無色
動態粘度, cst, 40°C	32.93	41.34	170.85
動態粘度, cst, 100°C	8.08	9.02	20.41
酸價, mg KOH/g	0.16	0.12	0.09
過氧化價, meq/kg	9.76	4.78	0.0
碘價, I ₂ g/100g	144.8	85.9	9.11

資源來源：Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High Temperature Lubricants: Industrial Crops and Products, Vol. 15, 247~254 (2002)

環氧黃豆油的沈澱效應，大幅改善，係由於其脂肪酸的不飽和鍵經被去

除所致。環氧黃豆油經添加低濃度(1%)抗氧化劑，其效果良好而可獲得較低熱分解而且抗氧化性佳。加之，它擁有較低的摩擦係數，係由於在金屬表面形成的—O—橫交結合(Cross Linking)效應而來，以致可減少可動零件之間的摩擦。

部份氫化黃豆油(Partially hydrogenated soybean oil)擁有不同程度的不飽和度而其脂肪酸經予以修飾。將這種部份氫化黃豆油及亞麻仁油的脂肪酸供為替代鯨油(Sperm whale oil)以製造合成臘酯(Synthetic wax ester)與硫化臘酯(Sulfurized wax ester)的潤滑油。

通常三甘油酯(TAG)會裂解為甘油(Glycerol)而它終於在較高溫度與壓力下予以聚合而形成膠質(Gummy materials)。因此，經嘗試將多元羥醇(Poly hydroxy alcohol)與二元醇(Diols)供為替代油脂中的甘油，以利加強改善其加熱及氧化穩定性，而使得更為適於潤滑油。這些衍生化合物，不但其閃光點(Flash point)及著火點(Fire point)均與部份氫化黃豆油相類似，同時又擁有粘度至少 100 SUS (100°C) (SUS: Soybolt Universal Seconds, 粘度單位)，因此，在鋼鐵連續澆鑄(Casting)及其他金屬加工，可當做有用的潤滑油。

二元醇單酯及雙酯(Glycol mono-& di-esters)的混合物，比純粹的雙酯擁有較低的粘度指數(Viscosity index)而使得呈現較低的傾倒點(Pour point)。因此，可經由改變單酯與雙酯的混合比率，以利修飾改善這些潤滑油(即衍生化合物潤滑油)的性狀(如粘度、閃火點、著火點)。

在這種二元醇單酯與雙酯混合物中，由於擁有不飽和與羥基的脂肪酸結構而使其獲得修飾各種潤滑油機能性功能。在這些型式的酯類，將硫(S)結合在其脂肪酸結構內，使得可產生可耐極高壓的潤滑油，諸如在汽車車輛及工業機械上所採用的齒輪(Gear element)之用。

在這些潤滑油擁有羥基(-OH group)而使得可供用於非離子乳化劑(Non-ionic emulsifier)方面，因此，可供為水基質切割液(Water-based cutting fluids)，防銹劑(Rust preventive materials)等之用。各種醇類的硼酸酯(Boric esters)，包括長鏈脂肪酸衍生化合物，均擁有抗菌性(Antimicrobial properties)。脂肪族二元醇(Aliphatic diols)的混合雙酯亦呈現抗菌性。因此，可能使雙酯類的混合物經予添加單酯的硼酸衍生化合

物而擁有可供為生質靜態添加劑(Biostatic additives)的商機，以利可使用在水基質的切割油劑。

硼酸酯(Borate ester)及甘油硼酸酯化脂肪酸酯(Borated fatty acid ester of glycerol)的丁二醯亞胺(Succinimide)混合物可供曲軸箱(Crankcase)潤滑油的有效減低摩擦的添加劑。部份氫化黃豆油脂肪酸的二元醇酯類及其衍生物均可供潤滑油的成份物質。

展望:

由於石油急速枯竭及對石油產品的供應激增而導致尋找可利用的替代物，乃當務之急。植物油被認為最具挑戰者，雖然有些特性不如礦物油基質的潤滑油，但它擁有最為重要的兩項特性—可再生性與生物可分解性。對開發更具燃料有效性的引擎需求並符合更嚴格的廢氣排放規制而迫使其特別需求採用配製油(Formulated Oil)供為潤滑油。如是，油籽油(Seed Oils)及其脂肪酸的結構修飾以利發揮其做為潤滑油功效，乃為工業應用的一大潛力。經予轉換採用可再生資源的植物油脂予以替代，將成為擴展趨勢，並且相信這種需求，將永續存在。